(51)Int.CL\*

# (12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

FΙ

# (11)特許出願公開番号

# 特開平9-194335

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

技術表示箇所

,, <u></u> ,								
A61K	7/06		A 6 1 K	7/06				
	7/11			7/11				
// A61K	7/075			7/075				
,, 110 111	7/08		7/08					
			審査請求	未請求	請求項の数 2	FD	(全 7	頁)
(21)出願番号	,	<b>特顯平8-2322</b> 1	(71)出顧人	0000020	060			
				信越化等	学工業株式会社			
(22)出願日		平成8年(1996)1月17日	東京都千代田区大手町二丁目6番1号					
			(72)発明者	桑田	收			
				群馬県	准水郡松井田町力	<b>大学人</b>	11番地	10
				信越化生	学工業株式会社。	ンリコー	- ン電子	材料
				技術研究	<b>究所内</b>			
			(72)発明者	根本	<b>幸子</b>			
			, ,,,,,,,,		強氷郡松井田町プ	大学人	11番地	10
					学工業株式会社			
				技術研究		-		
			(74)代理人		<b>施田 精暉</b>			
			(1-2)10-27	71 GE	1-01-11			

# (54) 【発明の名称】 毛製化粧料

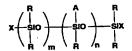
# (57)【要約】

【課題】 製品の安定性が良く、毛髪に艶やかさ、しな やかさ、滑り性、しっとり感を与えることができる毛髪 化粧料の提供。

戲別記号

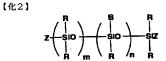
【解決手段】 下記化1で表されるオルガノポリシロキ サンを含有してなる毛髪化粧料。

## 【化1】



但し、式中のRは炭素原子数1~20の1価炭化水素 基、Aは-R1-(NR2-R3)。-NR4R5で表される1価の基、X はR、A又は-OR<sup>7</sup>で表される1価の基、mは5~500 の正数、nは0~100の正数であり、n=0の場合に は、Xの少なくとも1個はAである。但し、上式中のR 1 は炭素数1~8の2価炭化水素、R2 、R4 及びR5 は窒素原子に直結する水素原子あるいは-CH2CH(OH)CH 2(OC2H4)b(OC3H6)cOR6で表される1価の基、R2、

R4 及びR5 の合計量は斯る基中の全NHの30モル% 以上であり、R3 は炭素数1~4の2価炭化水素基、a は0~4の整数、R6 は水紫原子または炭紫数1~8の 1価炭化水素基、アシル基から選択される1価の基、b は2~20の整数、cは1~10の整数、R7 は水業原 子または炭素数1~8の1価炭化水素基である。



【化3】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表されるオルガノポリシロキサンを含有してなる毛髪化粧料:

## 【化1】

但し、式中のRは炭素原子数  $1\sim20$ の 1 価の炭化水素 基、Aは下記式 (1) で表される 1 価の基、X はR、A 又は下記式 (3) で表される 1 価の基、mは $5\sim500$  の正数、nは $0\sim100$ の正数であり、n=0の場合Xの少なくとも 1 個はAである;

## $(1) -R^1 - (NR^2 - R^3)_a - NR^4 R^5$

但し、式中の $R^1$  は炭素原子数 $1\sim8$ の2価の炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^4$  及び $R^6$ は登素原子に直結する水素原子あるいは下記式(2)で表される1価の基であって、式(2)で表される基が $R^2$ 、 $R^4$  及び $R^6$  の合計量の30モル%以上であり、 $R^3$  は炭素原子数 $1\sim4$ の2価の炭化水素基、aは $0\sim4$ の整数である;

(2) -CH<sub>2</sub>CH(OH) CH<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>b</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>c</sub>OR<sup>6</sup> 但し、式中のR<sup>6</sup> は水素原子または炭素原子数1~8の 1価の炭化水素基、及びアシル基から選択される1価の 基であり、bは2~20の整数、cは0~10の整数で ある;

## (3)-OR7

但し、式中の $\mathbf{R}^7$  は水素原子または炭素原子数 $1\sim8$ の1 価の炭化水素基である。

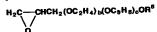
【請求項2】 化1で表されたオルガノポリシロキサンが、下記化2で表されるオルガノポリシロキサンと下記化3で表されるポリオキシアルキレングリシジルエーテルとの反応生成物である、請求項1に記載された毛髪化粧料:

# 【化2】

## $(4) - R^1 - (NH - R^3) - NH_2$

但し、式中の $R^1$  は炭素原子数 $1\sim8$ の2価の炭化水 案、 $R^3$  は炭素原子数 $1\sim4$ の2価の炭化水素基であり、aは $0\sim4$ の整数である;

#### 【化3】



但し、式中のR<sup>6</sup> は水素原子または炭素原子数1~8の 1価の炭化水素基、及びアシル基から選択される1価の 基であり、bは2~20の整数、cは0~10の整数で ある。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は毛髪化粧料に関し、 特に、水への分散性に優れた特殊なオルガノポリシロキ サンを必須成分として含有する毛髪化粧料に関する。

#### [0002]

【従来の技術】毛髪は、ブラッシング、洗髪などによる 機械的損傷、及び太陽光線、ドライヤー、パーマネント ウェーブなどによる物理的、または、化学的な損傷を受 け易いため、これらの損傷から毛髪を保護するために、 従来から、椿油、オリブ油などの植物油、ラノリン、牛 脂などの動物油、ワセリン、パラフィンなどの鉱物油ま たは合成油などを、直接またはエマルジョン若しくは溶 媒に溶解して整髪料とすることが行われいる。

【0003】近年、オルガノボリシロキサンが、毛髪に 聴やかさ、しなやかさ、滑り性、及びしっとり窓等を与えることが見い出されたことから、それを添加した種々の毛髪化粧料が実用化されてきている。例えば、ジメチルボリシロキサンとジオール誘導体または分枝脂肪族アルコールからなる毛髪化粧料(特開昭52-47923号公報)、ボリオルガノシロキサンーボリオキシアルトンブロック共重合体と含水エタノール又は無水エタノールからなるヘアーコンディショナー組成物(特開昭5136214号公報)等が既に知られている。

【0004】しかしながら、ジメチルボリシロキサンを配合したものは静電気が発生し易く、ゴミが付着し易いという欠点があった。また、ジメチルボリシロキサンをシャンプー、ヘアーコンディショナー、ヘアリンスなどの水性毛髪化粧料に配合すると、製品の安定性が損なわれることがあるという欠点があった。更に、ボリオルガノシロキサンーボリオキシアルキレンブロック共重合体を配合したものの場合には、毛髪の滑り性付与効果が充分でないという欠点があった。

【0005】一方、(アミノアルキル)メチルボリシロキサンとカチオン界面活性剤及び水性キャリヤーからなる毛髪化粧料(特開昭56-45406号公報)、第4級窒素含有カチオン性オルガノボリシロキサンを使用する化粧料(特開昭55-66506号公報)、アミノ茜及びポリオキシアルキレン基を含有するオルガノボリシロキサンを用いた毛髪化粧料(特公平6-96499号公報)等の、カチオン性の毛髪化粧料も開発されている。しかしながら、これらの化粧料はある程度の効果が

認められているに過ぎず、未だ、満足できるものではなかった。

## [0006]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、より優れた毛髪化粧料を開発するために鋭意検討した結果、特定のオルガノボリシロキサンと、特定のボリオキシアルキレングリシジルエーテルとの反応によって得られるオルガノボリシロキサンが、毛髪への吸着性に優れていると同時に、親水性に富み、水性化粧料としたときの安定性が改善されることを見い出し、本発明に至った。従って、本発明の目的は、毛髪に艶やかさ、しなやかさ、滑り性、及びしっとり感等を与えることができると共に、製品の安定性に優れた毛髪化粧料を提供することにある。

## [0007]

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、 下記化4で表されるオルガノポリシロキサンを含有して なる毛髪化粧料によって達成された。

#### 【化4】

但し、式中のRは炭素原子数  $1\sim20$ の1価の炭化水素 基、Aは下記式(1)で表される1価の基、XはR、A 又は下記式(3)で表される1価の基、mは $5\sim500$ の正数、nは $0\sim100$ の正数であり、n=0の場合Xの少なくとも1個はAである。

 $[0008](1)-R^1-(NR^2-R^3)_a-NR^4R^5$ 

但し、式中の $R^1$  は炭素原子数 $1\sim 8$ の2価の炭化水素 甚、 $R^2$ 、 $R^4$  及び $R^5$ は登業原子に直結する水業原子 あるいは下記式、(2) で表される1価の基であって、式 (2) で表される基が $R^2$ 、 $R^4$  及び $R^5$  の合計量の 0モル%以上であり、 $R^3$  は炭素原子数 $1\sim 4$ の2価の 炭化水素基、aは $0\sim 4$ の整数である。aが4を越える と合成が困難となる。

## [0009]

(2) -CH $_2$ CH(OH)CH $_2$ (OC $_2$ H $_4$ ) $_b$  (OC $_3$ H $_6$ )  $_c$  OR $^6$ 

但し、式中のR<sup>6</sup> は水素原子または炭素原子数1~8の 1価の炭化水素基、及びアシル基から選択される1価の 基であり、bは2~20の整数、cは0~10の整数で ある:

# (3)-OR7

但し、式中の $\mathbf{R}^7$  は水素原子または炭素原子数 $1\sim 8$ の1価の炭化水素基である。

【0010】前記化4中のRの具体例としては、メチル 基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘ キシル基、ヘアチル基、オクチル基、デシル基、ドデシ ル基、テトラデシル基、オクタデシル基等のアルキル 基: ビニル基、アリル基等のアルケニル基: シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基: 及び、フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子で置換された基等が挙げられる。【0011】本発明においては、Rは特にメチル合における1価の炭化水素基尺7の具体例としては、メチル基、エチル基、プロビル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0012】化4中のmは5~500の正数であり、特に10~100の正数であることが好ましい。mが5より小さくなると、毛髪に対する配やかさや滑り性付与効果が乏しいものとなり、500より大きくなると、水性の毛髪処理剤に配合した場合の、製品の安定性が低下する。また、nは0~100の正数であり、特に0.5~10の正数であることが好ましい。nが100より大きくなると毛髪に対する配やかさや滑り性付与効果が低下する。

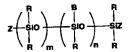
【0013】化4におけるR<sup>1</sup> は、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、及びテトラメチレン基などのアルキレン基であることが好ましく、特にトリメチレン基であることが好ましい。また、R<sup>3</sup> の具体例としては、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、及びテトラメチレン基などのアルキレン基が挙げられるが、本発明においては、特にジメチレン基であることが好ましい。

【0014】また、 $R^2$ 、 $R^4$  及び $R^5$  は窒素原子に直結する水素原子あるいは上記式(2)で表される1価の基であって、式(2)で表される基が $R^2$ 、 $R^4$  及び $R^5$  の合計量の30 モル%以上であることが好ましい。30 モル%より小さいと水性 千髪処理剤への分散性が低下するためである。

【0015】また、bは2~20の整数であり、特に3~10であることが好ましい。bが2より小さくなると水性の毛髪化粧料への分散性に乏しいものとなり、20より大きいと滑り性付与効果に劣るものとなるためである。また、cは0~10の整数であり、特に0~5であることが好ましい。cが10より大きいと水性の毛髪化粧料への分散性に乏しいものとなるためである。

【0016】また、R<sup>5</sup> の具体例としては、水素原子; メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基、ベンチル 基、ヘブシル基、オクチル基等のアルキル基; アセチル 基、ベンゾイル基等のアシル基などが挙げられるが、本 発明においては特に、メチル基、ブチル基、アセチル基 が好ましい。

【0017】本発明における前記化4で表されたオルガノボリシロキサンは、下記化5で表されるオルガノボリシロキサンと下記化6で表されるポリオキシアルキレングリシジルエーテルとの反応により得ることができる。



但し、式中のRは前記化4におけるRと同じであり、B は下記式(4)で表される1価の基、ZはR、B又は前 記式(3)で表される基、mは5~500の正数、nは 0~100の正数であり、n=0の場合には、Zの少な くとも1個はBである。

(4) -R¹-(NH-R³) a -NH2 但し、式中のR¹、R³ 及びaは前記化4における

R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びaと同じである。 [0018] 【化6】

但し、式中のR6 、b及びcは前記化4におけるR6 、 b及びcと同じである。

【0019】本発明で使用する上記化5で表されるオル ガノポリシロキサンの具体例としては、例えば、下記化 7で表される化合物を挙げることができる。

【化7】

(4)

但し、式中のm及びnは前記化4におけるm及びnと同 じである。

【0020】本発明で使用する前記化6で表されたポリ

オキシアルキレングリシジルエーテルの具体例として は、例えば下記化8で表される化合物を挙げることがで きる.

但し、式中のb及びcは前記化4におけるb及びcと同じである。

【0021】本発明においては、必須とされるオルガノポリシロキサンの毛髪化粧料中の含有量は0.01~10重量%であることが好ましく、特に、0.1~5重量%であることが好ましい。また、その添加方法は、必要に応じて更に添加する油成分、界面活性剤と共に、水中に乳化させる方法、アルコール溶液あるいは水溶液に添加配合する方法、油成分、粉体と共に混合する方法等、シャンプー、乳液、整髪料等の製品の形態に従って選択する。

【0022】本発明の毛髪化粧料は前記化4で表されたオルガノボリシロキサンを必須成分とするが、更に、その用途に応じて、各種の非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、ワックス類、植動物油及び各種粉体等の成分を適宜添加しても良い。例えば、脂肪酸石鹸、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、メチルタウライド及び脂肪酸アルカノールアミドなどを含有する成分が挙げられる。

【0023】また、本発明の毛髪化粧料を人や動物の髪用シャンプーに用いる場合には、上記添加物として、脂肪アルコール又は脂肪アルコールエトキシレートを使用することが好ましく、特にラウリル及びミスチルアルコールから誘導されるもの、及びこれらの塩であることが好ましい。このような塩としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、トリエタノールアミンラウリルスルフェート、モノエタノールアミンラウリルスルフェート、モノエタノールアミンラウリルスルフェート、アび、ラウリルエトキシスルホコハク酸2ナトリウムなどが挙げられる。

【0024】本発明の毛髪化粧料は、その構造中にアミノ基及びポリオキシアルキレン基を含有する特定のオルガノポリシロキサンを使用しているため、その製品形態に依らず、毛髪に、艶やかさやしなやかさ、滑り性、及

びしっとり感を与えることができる。毛髪化粧料の形態としては、水溶液、エマジョン、エアゾール、固形、ペースト、粉末等とすることができ、用途としては、シャンプー、ヘアリンス、アフターシャンプー、コンディショナー、ヘアコンディショナー、セットローション、ブレシャンプー・トリートメント、ヘアスプレー、ヘアスタイリングジェル、ヘアダイ、ヘアブルーチ、パーマネントウェーブ第1剤、パーマネントウェーブ第2剤、及び、染毛剤、ヘアーリキッド、ヘアートニック等の整髪剤が挙げられる。

【実施の形態】本発明の毛髪化粧料は、前記化4で表されるオルガノポリシロキサンを、必要に応じて加える公知の添加剤や溶剤と共に、乳液物や溶液ペースト或いはスプレーとして使用できるように混合調製することによって容易に得ることができる。

#### [0026]

【発明の効果】本発明の毛髪化粧料は、特殊構造のアミノアルキル変性オルガノポリシロキサンを含有しているので製品安定性に優れており、例えば、シャンプーに用いられても経時によって泡立ち性が低下することがない上、処理後の毛髪に、壁やかさ、しなやかさ、滑り性、しっとり感及び軽いブラッシング性を付与することができる。

# [0027]

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。 又、特に断らない限り、以下に記載する「%」及び「部」は「重量%」及び「重量部」を意味する。尚、粘度は25℃における測定値を示す。

【0028】合成例1. 攪拌装置、温度計、週流冷却装置及び窒素ガス導入管の付いた500m1のセパラブルフラスコに、下記化9で表されるアミノアルキル基合有オルガノポリシロキサンA (分子量2,056)61.7g、下記化10で表されるポリオキシアルキレングリシジルエーテルA (分子量404)36.4g(アルキル基合有オルガノポリシロキサン中の全NHに体して100モル%)、及びイソプロピルアルコール98.0gを仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌し、100℃で1時間、低沸点留分の除去を行ったところ、92.8gの、粘度が190cPで下記化11で表されるオルガノポリシロキサン-1が得られた。

[0029]

【化9】

【化10】

但し、式中のRは下記化12で表される基である。

【0031】上記化9で表されるアミノアルキル基含有オルガノポリシロキサンA、後述する比較例1に用いられるジメチルポリシロキサン、及び、得られたオルガノポリシロキサン-1、それぞれ20部に対して1%酢酸水溶液(酢酸約1当量/窒素原子)80部中に分散させ、得られた水溶液の水分散性を外観観察し、下記の如く評価した。その結果は表1に示した通りである。

【0032】<u>評価基準</u>: 溶液が透明となるもの・・・・〇(水分散性良好)

溶液が懸濁するもの・・・・△(水分散性やや不良) 溶解できなかったもの・・・・・・×(不溶)

# 【表1】

オルガノポリシロキサン	水分散性
オルガノポリシロキサン-1	0
-2	0
-3	0
-4	Δ
ジメチルポリシロキサン	×
オルガノポリシロキサン-A	×

【0033】合成例2.化10で表されたポリオキシアルキレングリシジルエーテルAの使用量を24.2g(アミノアルキル基含有オルガノポリシロキサンA中の全NHに対し67モル%)とした他は、合成例1と全く同様にして反応を行い、81.0gの、粘度が170c Pのオルガノポリシロキサン-2を得た。得られたオルガノポリシロキサン-2について、合成例1と全く同様にして水分散性を評価した結果は表1に示した通りであ

る.

【0034】合成例3. 化9で表されたアミノアルキル 基合有オルガノポリシロキサンA51. 4gと下配化13で表されるポリオキシアルキレングリシジルエーテルB(分子量650)48.8g(アミノアルキル基合有オルガノポリシロキサンA中の全NHに対し100モル%)とを用いた他は、合成例1と全く同様にして反応を行い、91.0gの、オルガノポリシロキサン-3を得た。得られたオルガノポリシロキサン-3について、合成例1と全く同様にして木分散性を評価した結果を表1に示した通りである。

【化13】

【0035】合成例4. 化9で表されたアミノアルキル基含有オルガノポリシロキサンと、下配化14で表されたグリシジルアルコールとを用いた他は、合成例1と全く同様にして反応を行い、オルガノポリシロキサンー4を得た。得られたオルガノポリシロキサンー4について、合成例1と全く同様にして水分散性を評価した結果を表1に示した通りである。

【化14】

【0036】実施例1、2及び比較例1. 表2に示される相成物を用い、通常の調製方法によってシャンプーを 調製した。得られたシャンプーについて、洗髪時の泡立 ち性、乾燥性、滑り性を観察した結果は同表に示した通 りである。

【表2】

シャンプー

成分	実施例1	実施例2	比較例1
ポリオキシエチレン (3) ラウリル硫酸ナトリウム	16%	16%	169
ラウリル硫酸ジエタノールアミド	496	496	496
プロピレングリコール	296	296	296
オルガノポリシロキサン-1	196	-	_
オルガノポリシロキサン-2	<b>–</b>	196	-
ジメチルポリシロキサン-(200cp)	_	_	196
*	77%	77%	77%
泡立ち性	良好	良好	悪い
St.	良好	良好	良好
滑り性	0.87	0.47	Mar.

【0037】実施例3、4及び比較例2.表3に示され 観、毛髪処理、及び乾燥後の毛髪の滑り性について観察 る粗成物を用い、通常の調製方法によってオイルリンス を調製した。得られたオイルリンスについて、その外

した結果は同表に示した通りである。 【表3】

オイルリンス			
成分	実施例3	実施例4	比較例2
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	296	296	290
セタノール	1%	196	196
ポリオキシエチレン(3)セチルエーテル	196	196	196
オルガノポリシロキサン-1	0.5%	-	_
オルガノポリシロキサン-3	_	0.5%	_
アミノアルキル基合有ポリシロキサンA		-	0.5%
*	95.5%	95.5%	95.5%
組成物の外観	良好	良好	オイル浮きあり
滑り性	947	847	悪い

【0038】実施例5、6及び比較例3. 表4に示され る組成物を用い、通常の調製方法によってスタイリング ジェルを調製した。得られたスタイリングジェルについ

て、毛髪処理した時の艷、滑らかさについて観察した結 果は同表に示した通りである。

【表4】

スタイリングジェル			
成分	実施例 5	実施例6	比較例3
カルボキシビニルポリマー	1%	196	196
ポリピニルピロリドン	196	196	196
1、3ブチレングリコール	196	1%	196
エタノール	10%	10%	10%
オルガノポリシロキサン-1	1%	_	_
オルガノポリシロキサン-2	-	196	-
オルガノポリシロキサン-4	_	_	196
トリエタノールアミン	<b>22</b>	連量	連量
*	茂部	残部	残部
<b>9</b>	良好	良好	ぎらつき大
なめらかさ	良好	良好	べたつきあり